

10.632.030

11.21.2003

(b)

12

Laid-open specification

10

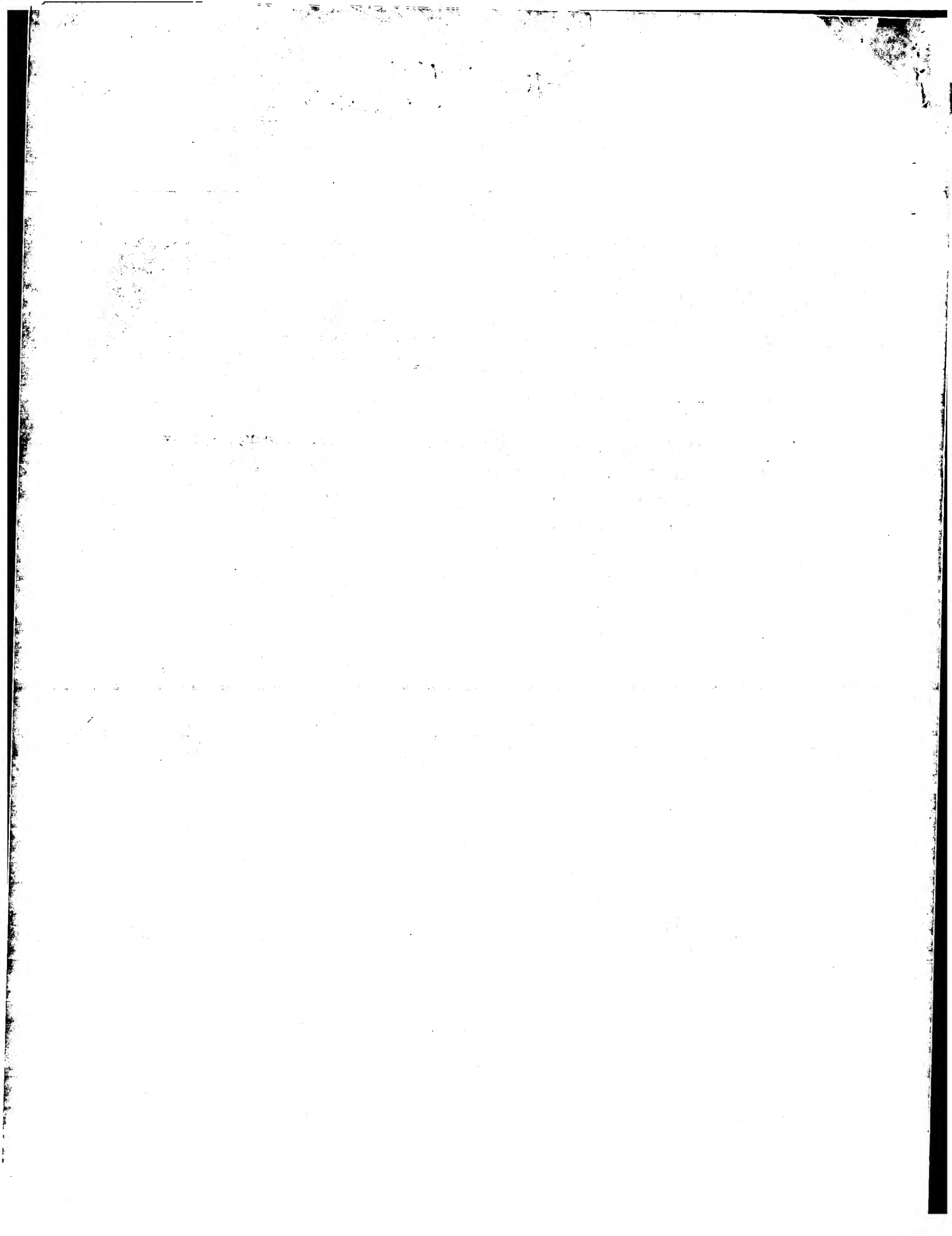
DE 19623413 A1

54

Process for the preparation of a catalyst comprising a catalytically active material applied to the surface of a support

57

The process comprises introducing the catalytically active material, or a precursor material thereof, together with the support into a cylindrical beaker and moving the latter so that its overall motion constitutes a superposition of a rotation of the cylindrical beaker about its longitudinal axis and a circular motion of this longitudinal axis.



DE 196 23 413

Claims

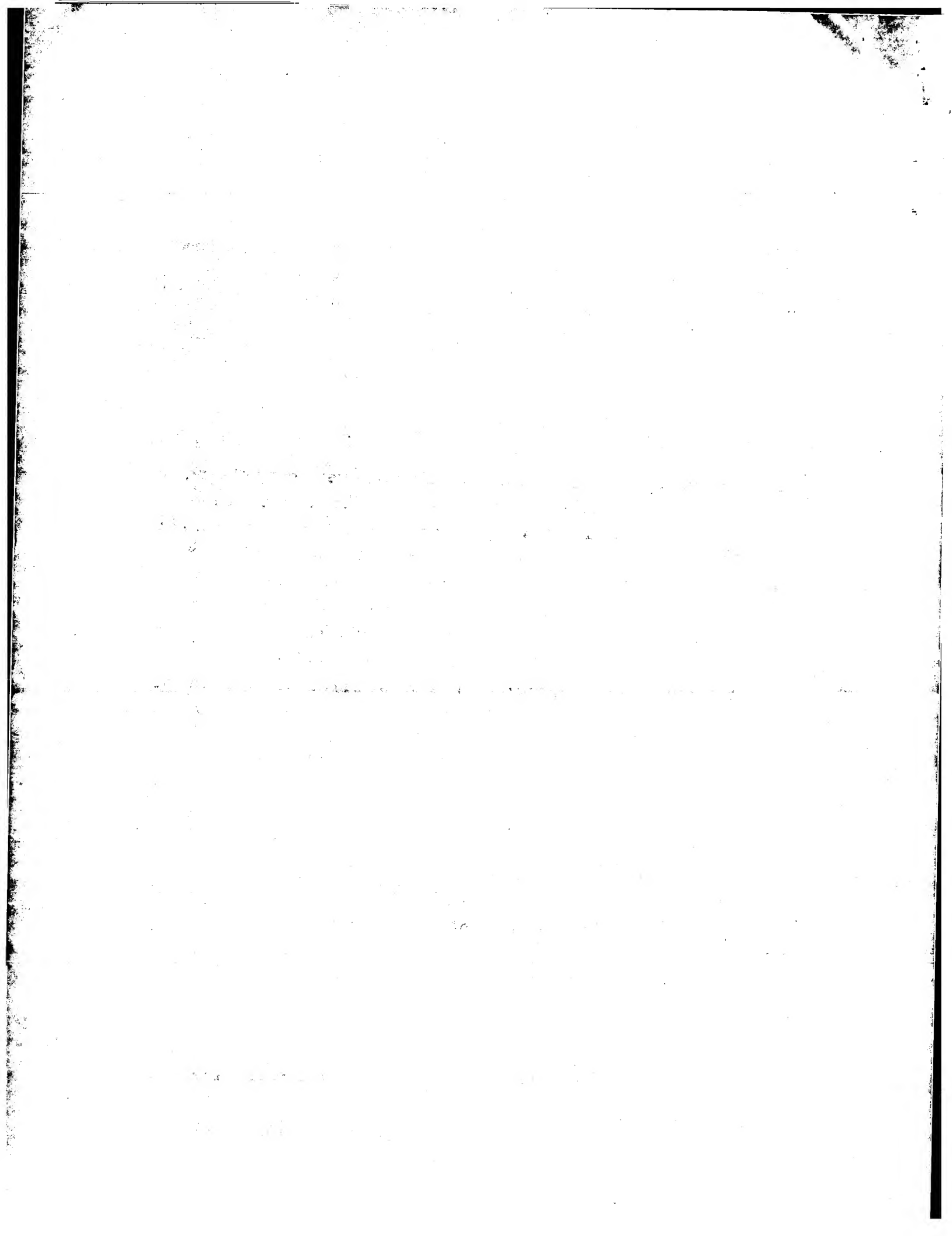
1. A process for preparing a catalyst comprising a catalytically active material applied to the surface of
5 a support, characterized in that it comprises introducing the catalytically active material, or a precursor material thereof, together with the support into a cylindrical vessel and moving the latter so that its overall motion constitutes a superposition of a
10 rotation of the cylindrical vessel about its own longitudinal axis (motion 1) and a circular motion of this longitudinal axis (motion 2), with the proviso that

- 15 - the direction of the vector of the angular velocity of motion 1 ($\vec{\omega}_1$) is opposite to the direction of the vector of the angular velocity of motion 2 ($\vec{\omega}_2$),
- the magnitude of the smaller of the two angular velocities is not less than 50 % of the magnitude of
20 the larger of the two angular velocities,

and, if a precursor material was used, finally activating the surface coating produced by the motion on the support.

25

2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the magnitude of the smaller of the two angular velocities is at least 75 % of the magnitude of the larger of the two angular velocities.

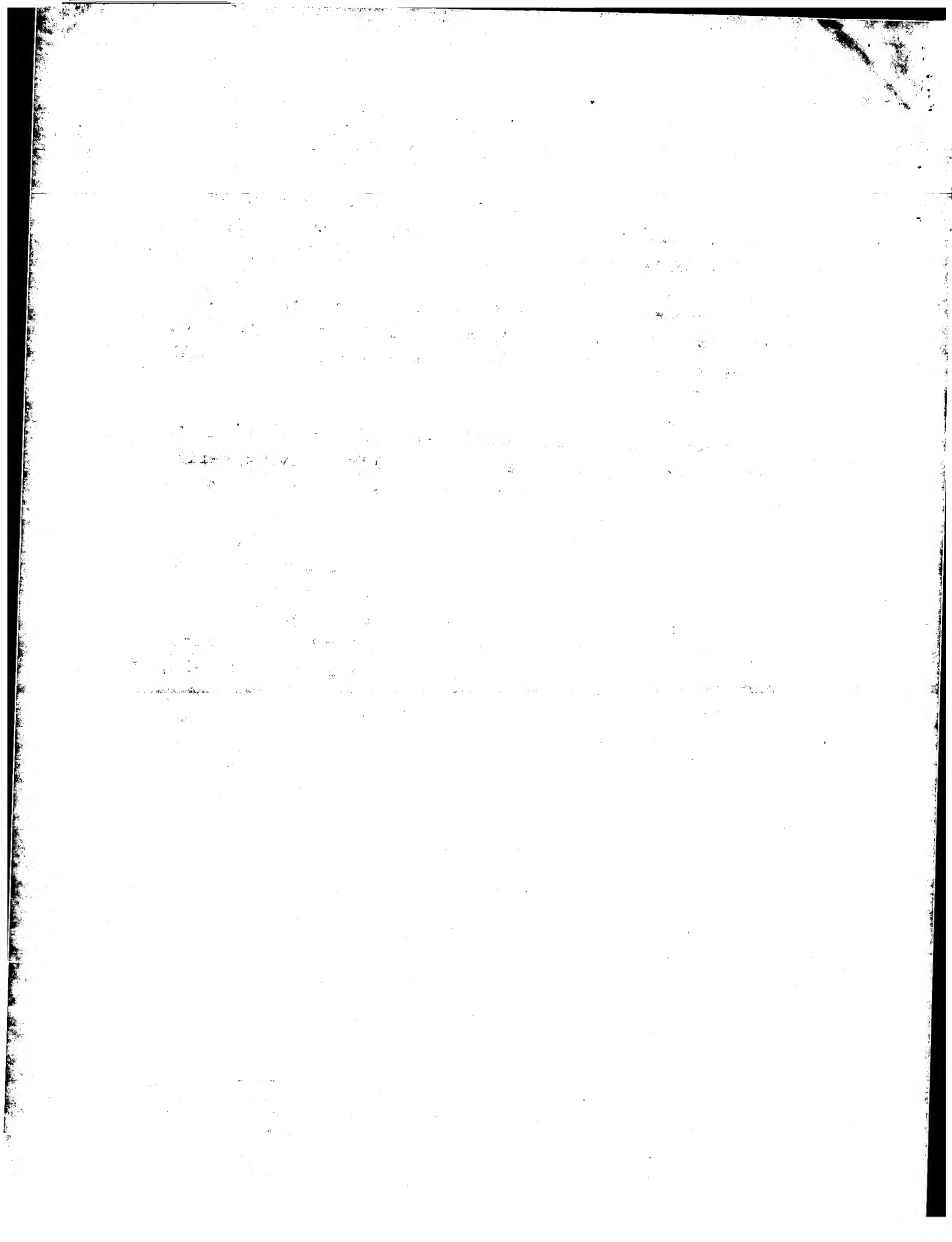


3. A process as claimed in claim 1, characterized in that the magnitude of the two angular velocities is essentially the same.

5 4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, characterized in that the centrifugal acceleration of motion 2 is at least three times the gravitational acceleration.

10 5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the catalytically active material applied to the surface of the support is a catalytically active oxide material.

15 6. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the material applied to the surface of the support is the precursor material of a catalytically active oxide material and the surface coating produced therewith on the support is finally
20 activated by calcination.





①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 23 413 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
B 01 J 37/02
// B 01 J 23/68,
23/843, 23/02, 23/83,
23/88, 23/888

(b)

DE 196 23 413 A 1

②1 Aktenzeichen: 196 23 413.1
②2 Anmeldetag: 12. 6. 96
④3 Offenlegungstag: 18. 12. 97

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Hibst, Hartmut, Prof. Dr., 69198 Schriesheim, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, bestehend aus einem Trägerkörper und einer auf der Oberfläche des Trägerkörpers aufgetragenen katalytisch aktiven Masse

⑤7 Ein Verfahren zur Herstellung eines Schalenkatalysators, bei dem man die katalytisch aktive Masse oder eine Vorläufermasse derselben gemeinsam mit den Trägerkörpern in einen zylindrischen Becher gibt und diesen so bewegt, daß seine Gesamtbewegung eine Superposition aus einer Drehbewegung des zylindrischen Bechers um seine eigene Längsachse und einer Kreisbewegung dieser Längsachse ist.

DE 196 23 413 A 1

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, der aus einem Trägerkörper und einer auf der Oberfläche des Trägerkörpers aufgetragenen katalytisch aktiven Masse besteht.

5 Ferner betrifft vorliegende Erfindung Katalysatoren, die aus einem Trägerkörper und einer auf der Oberfläche des Trägerkörpers aufgetragenen katalytisch aktiven Masse bestehen und als Schalenkatalysatoren bezeichnet werden, sowie die Verwendung solcher Schalenkatalysatoren.

Es ist allgemein bekannt, daß chemische Umsetzungen häufig in vorteilhafter Weise an katalytisch aktiven Feststoffen durchgeführt werden können. Beispiele hierfür sind die Hydrierung ethylenisch ungesättigter Doppelbindungen mit Raney-Nickel, die Epoxidierung von Ethylen an Silber, die Dehydratisierung von Ethanol an γ - Al_2O_3 , die Entschwefelung von Mineralöl an MoS_2 , die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren an Metallocenen, etc. (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition, Vol. A5, VCH Weinheim (1986), S. 313 bis 367). Insbesondere ist bekannt, daß oxidative chemische Umsetzungen häufig in vorteilhafter Weise in der Gasphase an katalytisch aktiven Oxiden durchgeführt werden können. So betrifft die

15 DE-A 23 51 151 die katalytische Oxidation, Ammoxidation sowie die oxidative Dehydrierung von 3 bis 5 C-Atomen bildenden Olefinen an katalytisch aktiven Oxidmassen in der Gasphase. Beispielhafte Ausführungsformen beinhalten die Umsetzung von Butadien zu Maleinsäureanhydrid, von Propen zu Acrolein, von Acrolein zu Acrylsäure, von Propen zu Acrylnitril sowie von 2-Buten zu Butadien. Die DE-A 16 42 921 und die DE-A 21 06 796 lehren die katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Naphthalin, o-Xylol, Benzol oder n-Buten zu Carbonsäuren oder deren Anhydriden. Beispielhafte Ausführungsformen beinhalten die Umsetzung von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid sowie von Butadien zu Maleinsäureanhydrid. Aus der DE-A 25 26 238 ist bekannt, Acrylsäure oder Methacrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von Acrolein oder Methacrolein an katalytisch aktiven Oxidmassen zu erzeugen. Die DE-A 20 25 430 betrifft die katalytische Gasphasenoxidation von Indanen zu z. B. Anthrachinon. Die katalytisch

25 aktive Oxidmasse kann neben Sauerstoff lediglich ein anderes Element oder mehr als ein anderes Element (Multielementoxidmassen) enthalten. Besonders häufig kommen katalytisch aktive Oxidmassen zur Anwendung, die mehr als ein metallisches, insbesondere übergangsmetallisches Element umfassen. In diesem Fall spricht man von Multimetalloxidmassen. Üblicherweise sind Multielementoxidmassen keine einfachen physikalischen Gemische von Oxiden der elementaren Konstituenten, sondern heterogene Gemische von komplexen Polyverbindungen dieser Elemente. In der Regel erfolgt die großtechnische Realisierung solcher katalytischer Gasphasenoxidationen in Festbettreaktoren. D.h., das Reaktionsgasgemisch durchströmt eine ruhende Katalysatorschüttung und die oxidative chemische Umsetzung erfolgt während der Verweilzeit in der selbigen.

Die meisten katalytischen Gasphasenoxidationen verlaufen stark exotherm, weshalb man sie anwendungstechnisch zweckmäßig in Vielkontaktrohr-Festbettreaktoren durchführt. Die Kontaktrohrlänge erstreckt sich im Normalfall auf wenige Meter und der Kontaktrohrinnendurchmesser beläuft sich regelmäßig auf wenige Zentimeter. Die Kontaktrohre umströmende Wärmeaustauschmittel führen die Prozeßwärme ab (vgl. z. B. die DE-A 44 31 957 und die DE-A 44 31 949).

Festbetttschüttungen aus feinteiliger, pulverförmiger, katalytisch aktiver Oxidmasse sind zur Durchführung katalytischer Gasphasenoxidationen wenig geeignet, da sie wirtschaftlichen Belastungen mit Ausgangsreaktionsgasgemisch normalerweise nicht ohne hydraulische Förderung standzuhalten vermögen.

D.h., üblicherweise werden aus der katalytisch aktiven Oxidmasse Formkörper gebildet, deren Längsausdehnung, dem Kontaktrohrinnendurchmesser angemessen, in der Regel einige Millimeter beträgt. Nachteilig an Formkörpern, die ausschließlich aus der katalytisch aktiven Oxidmasse bestehen, ist, daß sie einerseits eine gewisse Dicke aufweisen müssen, um dem Erfordernis einer befriedigenden mechanischen Stabilität zu genügen. Nachteilig an größeren Aktivmassendicken ist jedoch, daß mit ihnen eine Verlängerung des Diffusionsweges aus der Reaktionszone heraus einhergeht, was unerwünschte Folgereaktionen fördert und damit die Zielproduktselektivität mindert.

50 Eine Auflösung dieses Widerspruchs zwischen erforderlicher mechanischer Stabilität einerseits und Begrenzung des Diffusionsweges aus der Reaktionszone heraus andererseits, eröffnen die an sich bekannten Schalenkatalysatoren. Die mechanische Stabilität wird durch den Träger gewährleistet und auf der Trägeroberfläche kann die oxidische Aktivmasse in der gewünschten Schichtdicke aufgebracht sein. Bevorzugt sind die Trägerkörper hohl- oder vollzylindrisch oder kugelförmig. Das Aufbringen der oxidischen Aktivmasse kann dabei als solche oder in Gestalt einer Katalysatorvorläufermasse erfolgen, die dann nach dem Aufbringen durch thermische Behandlung (Calcinierung) in die eigentliche oxidische Aktivmasse gewandelt wird.

55 Aus der DE-A 20 25 430 ist bekannt, daß man Schalenkatalysatoren auf der Basis katalytisch aktiver Oxidmassen dadurch herstellen kann, daß man das katalytisch aktive Material mit Hilfe des Plasmaspritz- oder Flamm-spritzverfahrens auf den Trägerkörper aufbringt. Nachteilig hinsichtlich der Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist, daß die Schmelzbarkeit mindestens einer Hauptkomponente bei der Arbeitstemperatur des Flamm-spritz- oder des Plasmabrenners gegeben sein muß. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Größe der spezifischen katalytisch aktiven Oberfläche in der Regel nicht zu befriedigen vermag. Als Vergleichsbeispiel enthält die DE-A 20 25 430 ein Verfahren zur Herstellung eines kugelförmigen Schalenkatalysators, bei dem eine Oxalsäure und die katalytisch aktive Oxidmasse gelöst enthaltende wäßrige Lösung auf heiße Trägerkugeln aufgesprüht wird. Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist, daß sie nur bei in Wasser löslichen katalytisch aktiven Oxidmassen angewendet werden kann. Außerdem führt sie zu unregelmäßiger Schalendicke sowie nicht befriedigender Schal nhafung infolge der schlagartigen Verdampfung des Lösungsmittels an der Oberfläche der heißen Trägerkugel. Die DE-A 16 42 921 b trifft die Herstellung kugelförmiger oxidischer Schalenkatalysatoren durch Aufsprühen einer die oxidische Aktivmasse in gelöster oder suspendierter Form enthaltenden

Flüssigkeit auf heiße kugelförmige Trägerkörper. Als Lösungsmittel bzw. Suspensionsmedium empfiehlt die DE-A 16 42 921 Wasser oder ein organisches Lösungsmittel wie Alkohol bzw. Formamid. Nachteilig ist auch hier u. a., daß das Wasser bzw. Lösungsmittel praktisch auf einen Schlag verdampft, sobald die aufgesprühte Masse mit dem heißen Träger in Berührung kommt, was die Haftfestigkeit der Schale mindert.

Die Lehre der DE-A 25 10 994 entspricht im wesentlichen der Lehre der DE-A 16 42 921 mit dem Unterschied, daß sie auch ringförmige Träger einschließt. Aus der DE-A 21 06 796 ist die Herstellung von Schalenkatalysatoren bekannt, indem man wäßrige Suspensionen des katalytisch wirksamen oxidischen Materials auf die bewegten Trägerkörper sprüht. Diese Verfahrensweise weist dieselben Nachteile auf, wie bereits für das Aufsprühen von die oxidische Aktivmasse gelöst enthaltenden, wäßrigen Lösungen beschrieben. Dies gilt insbesondere für das Aufsprühen auf erhitzte Trägerkörper. Diesen Nachteil vermag auch die Empfehlung der Mitverwendung einer wäßrigen Polymerisatdispersion als Bindemittel nicht abzuwenden, vielmehr erschwert das Beisein einer Polymerisatdispersion den Beschichtungsvorgang durch schwer kontrollierbare Filmbildungsprozesse.

Die DE-A 26 26 887 versucht die Nachteile der DE-A 21 06 796 dadurch zu mindern, daß das Aufsprühen der wäßrigen Suspension auf lediglich eine Temperatur von 25 bis 80°C aufweisende Trägerkugeln erfolgt. Gemäß der DE-A 29 09 671, Seite 5, Zeile 10, kann es bei dieser Verfahrensweise jedoch zu Verklebungen der besprühten Trägerkörper kommen. Zur Erhöhung der Haftfestigkeit der oxidischen katalytisch aktiven Schale auf der Oberfläche des Trägerkörpers empfiehlt die DE-A 26 26 887 das Einarbeiten anorganischer Hydroxysalze in die aufzusprühende wäßrige Suspension, die in wäßriger Lösung zu Hydroxiden hydrolysieren und nach Fertigstellung des Schalenkatalysators katalytisch indifferente Bestandteile der katalytisch aktiven Oxidmasse bilden. Nachteilig an dieser Maßnahme ist jedoch, daß sie eine Verdünnung der oxidischen Aktivmasse bedingt.

Die Lehre der DE-A 29 09 670 entspricht im wesentlichen derjenigen der DE-A 26 26 887. Gemäß Beschreibung der DE-A 29 09 670 können als Suspensionsmedium auch Gemische aus Wasser und Alkohol verwendet werden. Nach Beendigung des Aufsprühens der Suspension der katalytisch aktiven Oxidmasse wird durch Überleiten von heißer Luft der Feuchtigkeitsgehalt beseitigt. Nachteilig an der Verfahrensweise der DE-A 29 09 670 ist, wie bereits mit Bezug auf die DE-A 26 26 887 erwähnt, die Neigung der besprühten Formkörper zum Agglomerieren sowie die potentielle reduzierende Wirkung des Alkohols auf die Aktivmasse.

Die GB-1 331 423 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen oxidischen Schalenkatalysatoren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man aus Katalysatorvorläufern und einer organischen Hilfssubstanz, die in Wasser löslich ist, eine wäßrige Suspension oder Lösung bildet, selbige mit den Trägerkörpern versetzt und unter gelegentlichem Umrühren die flüssigen Bestandteile durch Verdampfen entfernt. Anschließend werden die so erhaltenen beschichteten Trägerkörper calciniert und die Katalysatorvorläuferschicht in aktives Oxid umgewandelt. Nachteilig ist auch hier das Erfordernis, die flüssigen Bestandteile nach beendeter Beschichtung verdampfen zu müssen und die mögliche reaktive Wechselwirkung der organischen Hilfssubstanz mit dem Katalysatorvorläufer.

Die EP-A 284 448 und die EP-A 37 492 empfehlen die Herstellung von Schalenkatalysatoren nach dem bereits beschriebenen Sprühverfahren, bzw. nach dem Verfahren der GB-1 331 423, mit den bereits benannten Nachteilen.

Das EP-B 293 859 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von kugelförmigen Schalenkatalysatoren durch Anwendung einer zentrifugalen Strömungs-Beschichtungsvorrichtung. Die Beschichtung erfolgt mittels einer Katalysatorvorläufermasse. Als Bindemittel empfiehlt das EP-B 293 859 z. B. Wasser, Alkohol und Aceton.

Nachteilig an der Lehre des EP-B 293 859 ist wiederum das Erfordernis einer Mitverwendung eines Bindemittels.

Aus der DE-A 25 26 238 und der US-3 956 377 ist ein Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Oxid-Schalenkatalysatoren bekannt, bei dem die Trägerkugeln zunächst mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten wie Petrolether als Bindemittel befeuchtet werden. Anschließend wird die katalytisch aktive Oxidmasse dadurch auf das mit Bindemittel angefeuchtete Trägermaterial aufgebracht, daß man das feuchte Trägermaterial in der pulverförmigen katalytisch aktiven Oxidmasse wälzt. Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist wiederum das Erfordernis einer Bindemittelmithilfe sowie, daß die erreichbare Schalendicke durch das Bindemittelaufnahmevermögen des Trägers beschränkt wird, da dieser seitens des Trägers aufgenommenen Bindemittelmenge die Bindung der gesamten aufzunehmenden pulverförmigen Oxidmasse obliegt. Ein weiterer Nachteil der Methode besteht darin, daß der Befeuchtungsgrad der jeweiligen Oberflächenschicht während des Beschichtungsvorgangs ständig variiert. D.h., die Grundsicht trifft auf die Feuchte des unbeschichteten Trägers. Anschließend muß die Feuchtigkeit erst durch die Grundsicht an deren Oberfläche wandern, um weitere Aktivmasse anhaften zu können usw. Als Folge wird ein zweibelartiger Schalenaufbau erhalten, wobei insbesondere die Aneinanderhaftung aufeinander folgender Schichten nicht zu befriedigen vermag.

Die DE-A 29 09 671 versucht die Nachteile der ebenda beschriebenen Verfahrensweise dadurch zu mindern, daß die kugelförmigen Trägerkörper in einen geeigneten rotierenden Drehteller gefüllt werden. Der rotierende Drehteller führt die kugelförmigen Trägerkörper periodisch unter zwei in bestimmtem Abstand aufeinanderfolgend angeordneten Dosiervorrichtungen hindurch. Die erste der beiden Dosiervorrichtungen entspricht einer Düse, durch die die Trägerkugeln mit Wasser besprüht und kontrolliert befeuchtet werden. Die zweite Dosier- vorrichtung befindet sich außerhalb des Zerstäubungskegels des eingesprühten Wassers und dient dazu, feinteilige oxidische Aktivmasse zuzuführen. Die kontrolliert befeuchteten Trägerkugeln nehmen das zugeführte Katalysatorpulver auf, das sich durch die rollende Bewegung auf der äußeren Oberfläche der Trägerkugeln zu einer zusammenhängenden Schale verdichtet. Die so grundbeschichtete Trägerkugel durchläuft als sozusagen neuer Trägerkörper im Verlauf der darauffolgenden Umdrehung wiederum die Sprühdüse, wird dabei in gleicher Weise kontrolliert befeuchtet, um im Verlauf der Weiterbewegung eine weitere Schicht feinteiliger oxidischer Aktivmasse aufnehmen zu können usw. Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist, daß das als Bindemittel verwendete Wasser abschließend durch Einleiten von Heißluft wieder entfernt werden muß.

Die Lehre der DE-A 44 32 795 ist eine Weiterentwicklung der Lehre der DE-A 29 09 671 und unterscheidet sich von letzterer darin, daß als flüssiges Bindemittel eine wäßrige Lösung einer bei Normaldruck oberhalb von 100°C siedenden organischen Substanz verwendet wird.

Die vorgenannten, am Beispiel der katalytisch aktiven Oxidmassen gemachten, Ausführungen sind so im wesentlichen auch auf andere katalytisch aktiven Feststoffe übertragbar.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, in Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, bestehend aus einem Trägerkörper und einer auf der Oberfläche des Trägerkörpers aufgetragenen katalytisch aktiven Masse, zur Verfügung zu stellen, das einerseits der Mitverwendung eines flüssigen Bindemittels nicht bedarf und andererseits die Nachteile des Plasmaspritz- oder Flamspritzverfahrens der DE-A 20 25 430 nicht aufweist.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, bestehend aus einem Trägerkörper und einer auf der Oberfläche des Trägerkörpers aufgetragenen katalytisch aktiven Masse, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die katalytisch aktive Masse oder eine Vorläufermasse derselben gemeinsam mit den Trägerkörpern in einen zylindrischen Behälter gibt und diesen so bewegt, daß seine Gesamtbewegung eine Suspension aus einer Drehbewegung des zylindrischen Behälters um seine eigene (zentrale) Längsachse (Bewegung 1) und einer Kreisbewegung dieser Längsachse (Bewegung 2) ist, mit der Maßgabe, daß

- die Richtung des Vektors der Winkelgeschwindigkeit der Bewegung 1 ($\vec{\omega}_1$) zur Richtung des Vektors der Winkelgeschwindigkeit der Bewegung 2 ($\vec{\omega}_2$) entgegengesetzt ist,
- der Betrag der kleineren der beiden Winkelgeschwindigkeiten wenigstens 50%, vorzugsweise wenigstens 75%, des Betrages der größeren der beiden Winkelgeschwindigkeiten ist,

und im Fall der Verwendung einer Vorläufermasse die durch die Bewegung erzeugte Oberflächenbeschichtung der Trägerkörper abschließend aktiviert, z. B. im Fall einer Vorläufermasse einer katalytisch aktiven Oxidmasse calciniert (d. h. thermisch behandelt), wird.

Vorzugsweise ist der Betrag der kleineren der beiden Winkelgeschwindigkeiten wenigstens 90, mit Vorteil wenigstens 95% des Betrages der größeren der beiden Winkelgeschwindigkeiten. Mit besonderem Vorteil sind die Beträge der beiden Winkelgeschwindigkeiten $\vec{\omega}_1$, $\vec{\omega}_2$ gleich groß. Weiterhin ist es günstig, wenn die Zentrifugalbeschleunigung der Bewegung 2 wenigstens das Dreifache oder Fünffache, mit Vorteil wenigstens das Zehnfache der Erdbeschleunigung beträgt. In der Regel wird die Zentrifugalbeschleunigung der Bewegung 2 wenigstens das Zwanzig- oder wenigstens das Dreißigfache der Erdbeschleunigung betragen. Üblicherweise überschreitet die Zentrifugalbeschleunigung der Bewegung 2 das Achtzigfache der Erdbeschleunigung nicht. In der Regel wird die Zentrifugalbeschleunigung der Bewegung 2 das Fünzigfache der Erdbeschleunigung nicht überschreiten. Der Innendurchmesser des zylindrischen Behälters beträgt in der Regel 10 bis 50, meist 20 bis 40% des Durchmessers der Kreisbewegung der Längsachse des zylindrischen Behälters. Selbstverständlich ist der Innendurchmesser des zylindrischen Behälters ein Vielfaches der Längsausdehnung (im Fall einer Kugel deren Durchmesser) der Trägerkörper (in typischer Weise das 10- bis 100fache).

Die erfindungsgemäße Bewegungsform des die Trägerkörper und die auf selbige aufzubringende katalytisch aktive Masse, wie z. B. der katalytisch aktiven Oxidmasse, bzw. deren Vorläufermasse enthaltenden zylindrischen Behälters gewährleistet zwischen beiden Materialien hohe Energieübertragungsdichten, die eine Grundlage dafür sind, daß auch ohne Mitverwendung eines flüssigen Bindemittels die auf der Trägerkörperoberfläche aufzubringende Masse auf selbiger haftet. Der grundbeschichtete Trägerkörper fungiert im weiteren Verlauf quasi als neuer Trägerkörper etc. Durch gezielte Wahl des Verhältnisses von zu beschichtender Gesamtoberfläche und auf selbiger aufzubringender Materialmenge läßt sich die Schalendicke im wesentlichen nach Bedarf einstellen. Nach Beendigung der erfindungsgemäßen Bewegung des zylindrischen Behälters können selbigem die gleichförmig beschichteten Trägerkörper entnommen werden.

In einfacher Weise läßt sich die erfindungsgemäße Bewegungsform des zylindrischen Behälters dadurch realisieren, daß man den zylindrischen Behälter auf einer horizontal rotierenden Sonnenscheibe befestigt und zur rotierenden Sonnenscheibe gegenläufig um seine eigene Längsachse dreht. Eine solche Anordnung ist z. B. in Gestalt von Planetenschnellmühlen käuflich erwerblich (vgl. SPRECHSAAL, Vol. 125, No. 7, 1992, S. 397 ff; cav 1993, Juni S. 98 ff; Planetenschnellmühle, Firmenschrift der Retsch GmbH & Co. KG in Haan 1, DE, 3/90, Nr. 99.528.0001). In der Regel trägt die Sonnenscheibe einer solchen Planetenschnellmühle vier zylindrische Becher in einer Anordnung gemäß den Fig. 1 und 2 (entnommen aus SPRECHSAAL, Vol. 125, No. 7, 1992, S. 398 und S. 399).

Die Symbole in den Fig. 1 und 2 besitzen dabei folgende Bedeutung:

- r_1 = Bewegungsradius des kugelförmigen Trägerkörpers im Pkt. A durch die Sonnenscheibendrehung;
- r_2 = Bewegungsradius des kugelförmigen Trägerkörpers im Pkt. B durch die Sonnenscheibendrehung;
- F_{ZS} = Zentrifugalkraft durch Sonnenscheibendrehung;
- F_{ZP} = Zentrifugalkraft durch Becherrotation;
- F_R = Reibkraft;
- F_{COR} = Corioliskraft;
- R_S = Radius der Becherachsenbewegung auf der Sonnenscheibe;
- R_P = Innenradius des Bechers;
- $\vec{\omega}_P$ = Winkelgeschwindigkeit der Becherrotation (Drehrichtung des Bechers);
- $\vec{\omega}_S$ = Winkelgeschwindigkeit der Sonnenscheibe (Drehrichtung der Sonnenscheibe).

Aufgrund der entgegengesetzten Drehrichtung von Zylinderbecher und Trägerscheibe wirken die Zentrifu-

galkräfte abwechselnd gleich und gegensinnig. Daraus ergibt sich nacheinander ein Abfließen der Trägerkörper an der Becherinnenwand und ein Abheben und freies Durchqueren von Beschichtungsgut und Trägerkörpern durch den Innenraum des Bechers. Normalerweise ist der Zylinderbecher bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens durch einen Deckel geschlossen.

Die Materialien der Trägerkörper sind vorzugsweise chemisch inert, d. h., sie greifen in den Ablauf der chemischen Umsetzung, z. B. der Gasphasenoxidation, die durch die erfindungsgemäß hergestellten Schalenkatalysatoren katalysiert wird, im wesentlichen nicht ein. Als Materialien für die Trägerkörper kommen erfindungsgemäß insbesondere Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Silicate wie Ton, Kaolin, Steatit, Bims, Aluminiumsilicat und Magnesiumsilicat, Siliciumcarbid, Zirkondioxid und Thoriumdioxid in Betracht.

Mit Vorteil ist die Oberfläche des Trägerkörpers rau, da eine erhöhte Oberflächenrauigkeit in der Regel eine erhöhte Haftfestigkeit der aufgetragenen Schale an oxidischer Aktivmasse bedingt. Vorzugsweise liegt die Oberflächenrauigkeit R_z des Trägerkörpers im Bereich von 40 bis 500 μm , vorzugsweise 40 bis 200 μm (bestimmt gemäß DIN 4768 Blatt 1 mit einem "Hommel Tester für DIN-ISO Oberflächenmeßgrößen" der Fa. Hommelwerke). Die Trägermaterialien können porös oder unporös sein. Häufig ist das Trägermaterial unporös (Gesamtvolumen der Poren auf das Volumen des Trägerkörpers bezogen $\leq 1 \text{ Vol.-%}$).

Prinzipiell kommen für das erfindungsgemäße Verfahren beliebige Geometrien der Trägerkörper in Betracht. Ihre Längsausdehnung beträgt in der Regel 1 bis 10 mm. Vorzugsweise werden jedoch Kugeln oder Zylinder, insbesondere Hohlzylinder, als Trägerkörper angewendet.

Werden Zylinder als Trägerkörper verwendet, so beträgt deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und ihr Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Fall von Ringen liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Besonders bevorzugte ringförmige Trägerkörper besitzen eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm. Ganz besonders bevorzugt sind Ringe der Geometrie 7 mm \times 3 mm \times 4 mm (Außendurchmesser \times Länge \times Innendurchmesser).

Die Dicke der erfindungsgemäß auf den Trägerkörper aufgetragenen katalytisch aktiven Masse, wie z. B. der katalytisch aktiven Oxidmasse, bzw. deren Vorläufermasse liegt zweckmäßigerweise in der Regel bei 5 nm bis 1000 μm . Bevorzugt sind, insbesondere bei ringförmigen Trägerkörpern, 10 nm bis 500 μm , besonders bevorzugt 100 nm bis 500 μm und ganz besonders bevorzugt 200 nm bis 300 μm . Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Masse, wie z. B. der katalytisch aktiven Oxidmasse, wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepaßt. Zur Erzielung einer erhöhten Schalendicke kann das erfindungsgemäße Verfahren periodisch wiederholt werden.

Der wesentliche Vorzug des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß es der nachträglichen Entfernung eines flüssigen Bindemittels nicht bedarf, was eine Reaktion mit dem meist organischen Bindemittel ausschließt. Außerdem muß das zur Beschichtung eingesetzte Material nicht in notwendiger Weise bereits in feinteiliger Form eingesetzt werden. Vielmehr kann durchaus von grobteiligem Ausgangsmaterial ausgegangen werden, daß bei geeigneter Wahl der Trägerkörper bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens einem Mahlprozeß unterliegt, bis bei Erreichen der erforderlichen Feinheit die sich entwickelnden Van der Waals Kräfte ein Aufziehen auf die Oberfläche des Trägerkörpers ermöglichen. Ein ansonsten erforderlicher separater Mahlprozeß kann entfallen.

Ein weiteres wesentliches Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß auf den Trägerkörper sowohl die katalytisch aktive oxidische Masse als solche, als auch eine Vorläufermasse derselben aufgetragen werden kann.

Zur Herstellung von katalytisch aktiven oxidischen Massen geht man üblicherweise von in an sich bekannter Weise geeigneten Quellen der katalytisch aktiven, oxidischen Massen aus und erzeugt aus diesen ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, Trockengemisch (das als Vorläufermasse auf die Trägerkörperoberfläche aufgebracht werden kann), welches dann der Calciniertung (thermische Behandlung) unterworfen und gegebenenfalls durch Mahlen in feinteilige Form überführt wird. Wird bereits die Vorläufermasse aufgetragen, wird nach beendeter Auftragung calciniert. Dies führt in der Regel zu Schalenkatalysatoren mit erhöhter spezifischer Oberfläche der Aktivmasse.

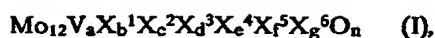
Wesentlich ist, wie allgemein bekannt, nur, daß es sich bei den Quellen entweder bereits um Oxide handelt, oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind. Neben den Oxiden kommen daher als Ausgangsverbindungen vor allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Acetate, Carbonate oder Hydroxide in Betracht.

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen kann in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach Mischen und gegebenenfalls Verpressen der Calciniertung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden die Ausgangsverbindungen dabei in Form einer wäßrigen Lösung oder Suspension miteinander vermischt. Anschließend wird die wäßrige Masse getrocknet und nach Trocknung calciniert. Vorzugsweise erfolgt der Trocknungsprozeß durch Sprühtrocknung. Das dabei anfallende Pulver erweist sich für eine unmittelbare Weiterverarbeitung häufig als zu feinteilig. In diesen Fällen kann es unter Zusatz von Wasser geknetet werden. Die anfallende Knetmasse wird anschließend der Calciniertung unterworfen und danach zu einer feinteiligen oxidischen Aktivmasse gemahlen.

Die Calcinationsbedingungen sind dem Fachmann für die verschiedenen möglichen oxidischen Aktivmassen an sich bekannt.

Günstig ist das erfindungsgemäße Verfahren im Fall von Mo und V bzw. Mo, Fe und Bi enthaltenden Multimetalloxidmassen.

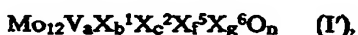
Als besonders vorteilhaft erweist sich das erfindungsgemäße Verfahren im Fall von als Schale aufzubringenden aktiven Multimetalloxiden der allgemeinen Stöchiometrie I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 5 X^1 W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,
 X^2 Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,
 X^3 Sb und/oder Bi,
 X^4 wenigstens eines oder mehrere Alkalimetalle,
 X^5 wenigstens eines oder mehrere Erdalkalimetalle,
10 X^6 Si, Al, Ti und/oder Zr,
a 1 bis 6,
b 0,2 bis 4,
c 0,5 bis 18,
d 0 bis 40,
15 e 0 bis 2,
f 0 bis 4,
g 0 bis 40 und
n eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird.
- 20 Die Herstellung von aktiven Multimetalloxiden I einschließlich der Calcinationsbedingungen beschreibt die DE-A 43 35 973. Die DE-A 43 35 973 offenbart auch bevorzugte Ausführungsformen innerhalb der aktiven Multimetalloxide I. Zu diesen zählen beispielsweise jene Multimetalloxide I, die von nachfolgenden Bedeutungen der Variablen der allgemeinen Formel I erfaßt werden:

- 25 X^1 W, Nb und/oder Cr,
 X^2 Cu, Ni, Co und/oder Fe,
 X^3 Sb,
 X^4 Na und/oder K,
 X^5 Ca, Sr und/oder Ba,
30 X^6 Si, Al und/oder Ti,
a 2,5 bis 5,
b 0,5 bis 2,
c 0,5 bis 3,
d 0 bis 2,
35 e 0 bis 0,2,
f 0 bis 1,
g 0 bis 15 und
n eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird.
- 40 Ganz besonders bevorzugte Multimetalloxide I sind jedoch jene der allgemeinen Formel I'



- mit
- 45 X^1 W und/oder Nb,
 X^2 Cu und/oder Ni,
 X^5 Ca und/oder Sr,
 X^6 Si und/oder Al,
a 3 bis 4,5,
50 b 1 bis 1,5,
c 0,75 bis 2,5,
f 0 bis 0,5,
g 0 bis 8 und
n eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I' bestimmt wird.
- 55 Mit den aktiven Multimetalloxiden I erfindungsgemäß hergestellte Schalenkatalysatoren eignen sich insbesondere zur gasphasenkatalytisch oxidativen Herstellung von Acrylsäure aus Acrolein. Dies gilt insbesondere für kugel- oder ringförmige Schalenkatalysatoren. Vor allem dann, wenn diese die in dieser Schrift als bevorzugt beschriebene Charakteristik (Geometrie, Schalendicke etc.) aufweisen. Die allgemeinen Reaktionsbedingungen für die gasphasenkatalytische Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure finden sich ebenfalls in der DE-A 43 35 973.

- 60 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich auch im Fall von aktiven Multimetalloxiden wie sie für die katalytische Gasphasenoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure angewendet werden und z. B. in der DE-A 40 22 212 beschrieben sind.

- 65 Weiterhin erweist sich das erfindungsgemäße Verfahren im Fall von als Schalenkatalysatoren aufzubringenden aktiven Multimetalloxiden der allgemeinen Stöchiometrie II



in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

X¹ Nickel und/oder Kobalt,
 X² Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,
 X³ Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei, Niob und/oder Wolfram, 5
 X⁴ Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
 a 0,5 bis 5,
 b 0,01 bis 3,
 c 3 bis 10,
 d 0,02 bis 2, 10
 e 0 bis 5,
 f 0 bis 10 und
 n eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt wird, als geeignet.

Die Herstellung von aktiven Multimetalloxiden II einschließlich der Calcinationsbedingungen beschreibt die DE-A 40 23 239. 15

Mit den aktiven Multimetalloxiden II erfindungsgemäß hergestellte Schalenkatalysatoren eignen sich insbesondere zur gasphasenkatalytisch oxidativen Herstellung von Acrolein aus Propen. Dies gilt insbesondere für kugel- oder ringförmige Schalenkatalysatoren. Vor allem dann, wenn diese die in dieser Schrift als bevorzugt beschriebene Charakteristik (Geometrie, Schalendicke etc.) aufweisen. Die allgemeinen Reaktionsbedingungen für die gasphasenkatalytische Oxidation von Propen zu Acrolein finden sich ebenfalls in der DE-A 40 23 239 sowie in der DE-A 44 31 957. 20

Die vorgenannten Schalenkatalysatoren der aktiven Multimetalloxide II eignen sich aber auch zur gasphasenkatalytisch oxidativen Herstellung von Methacrolein aus tert-Butanol, iso-Butan, iso-Buten oder tert-Butylmethylether. Die allgemeinen Reaktionsbedingungen für diese katalytische Gasphasenoxidation finden sich z. B. in der DE-A 40 23 239 und in der DE-A 43 35 172. 25

Weiterhin eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren im Fall der aktiven Oxidmassen der DE-A 44 05 514.

Selbstverständlich eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren aber ganz generell zur Herstellung von Schalenkatalysatoren auf der Basis aktiver Massen, insbesondere für die in dieser Schrift im Rahmen der Würdigung des Standes der Technik aufgeführten katalysierten Reaktionen. Dies gilt auch dann, wenn die Aktivmasse eine oxidische Aktivmasse ist, die neben Sauerstoff lediglich ein anderes Element umfaßt. 30

Beispiele

Herstellung von Schalenkatalysatoren in Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens 35

Zur Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde eine Anordnung gemäß der Fig. 1, 2 verwendet mit

R_p = Innenradius des Zylinderbeckens = 5 cm; 40

H = Höhe des Zylinderbeckens = 10 cm;

ω_p = Betrag der Winkelgeschwindigkeit des Zylinderbeckens = W_s = Betrag der Winkelgeschwindigkeit der Sonnenscheibe;

R_s = Radius der Zylinderbecherachsenbewegung auf der Sonnenscheibe = 15 cm;

Umdrehungen U der Sonnenscheibe pro Minute: zwischen 200 und 275. 45

Als Trägerkörper wurden entweder glatte Steatitkugeln mit Durchmesser = 1 mm oder oberflächenrauhes Steatitkugeln (Oberflächenrauigkeit R_z = 0,5 mm infolge Besplittung) mit Durchmesser = 2 mm verwendet.

Als aufzubringende Oxidmassen wurden eingesetzt

Oxid	mittlerer Korngrößtdurchmesser [μm]	50
AgVO ₃	0,5	
CuSb ₂ O ₆	1,2	
SrO ₂	0,7	
BaO ₂	1,0	55
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₁ Cu ₂ O _n	2,0	
Bi ₁ Pb ₁ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _n	1,5	
Nd ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _n	0,6	
Sm ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _n	1,8	60
Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _n	1,1	
LP-CuMoO ₄	0,9	
Cu _{1,025} Mo _{0,5} W _{0,5} O _n	0,7	
CuMo _{0,6} W _{0,4} O _n	0,5	
Cu ₁ Mo _{0,75} W _{0,25} O _n	1,6	65
Cu _{0,75} Ni _{0,25} MoO ₄	1,9	

Nachfolgende Tabell weist di verschied nen erzielten Ergebniss in Abhängigkeit von der Art und Menge des v rw ndeten Oxids, Trägerkörpers, Bewegungsdauer und Umdrehungen je Minute der Sonnenscheibe aus. Alle Angaben beziehen sich auf einen (1) Zylinderbecher. Die Angabe der Menge der aufgetragenen Oxidschicht erfolgt dabei in Gew.-%, bezogen auf die Trägerkugleinwaage.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle

Oxideinwaage	Durchmesser und Einwaage der Trägerkugeln	Umdrehungen/min	Bewegungs- dauer (min)	Menge der aufge- brachten Oxid- schicht (Gew.-%)
1 g AgVO ₃	2 mm, 50 g	270	20	0,3
2 g AgVO ₃	2 mm, 50 g	270	20	0,39
3,6 g AgVO ₃	2 mm, 50 g	270	20	1,94
10 g CuSb ₂ O ₆	1 mm, 50 g	275	30	4,47
5 g SrO ₂	1 mm, 50 g	275	30	7,20
5 g BaO ₂	1 mm, 50 g	275	30	8,47
5 g Bi ₂ Sr ₂ Ca ₁ Cu ₂ O _n	1 mm, 50 g	200	30	4,90
5 g Bi ₁ Pb ₁ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _n	1 mm, 50 g	200	30	7,04
5 g Nd ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _n	1 mm, 50 g	200	30	8,67
5 g SmBa ₂ Cu ₃ O _n	1 mm, 50 g	200	30	8,64
5 g Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O _n	1 mm, 50 g	200	30	8,84
20 g LP-CuMOO ₄	2 mm, 50 g	200	60	7,4
15 g Cu _{1,025} Mo _{0,5} W _{0,5} O _n	2 mm, 50 g	250	20	20,2
15 g CuMo _{0,6} W _{0,4} O _n	2 mm, 50 g	250	20	16,4
10 g CuMo _{0,75} W _{0,25} O _n	2 mm, 50 g	250	20	14,4
10 g Cu _{0,75} Ni _{0,25} MoO ₄	2 mm, 50 g	250	20	6,0
20 g Cu _{0,75} Ni _{0,25} MoO ₄	2 mm, 50 g	250	20	13,0

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators, bestehend aus einem Trägerkörper und einer auf der Oberfläche des Trägerkörpers aufgetragenen katalytisch aktiven Masse, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die katalytisch aktive Masse oder eine Vorläufermasse derselben gemeinsam mit den Trägerkörpern in einen zylindrischen Behälter gibt und diesen so bewegt, daß seine Gesamtbewegung eine Superposition aus einer Drehbewegung des zylindrischen Behälters um seine Längsachse (Bewegung 1) und einer Kreisbewegung dieser Längsachse (Bewegung 2) ist, mit der Maßgabe, daß

— die Richtung des Vektors der Winkelgeschwindigkeit der Bewegung 1 ($\vec{\omega}_1$) zur Richtung des Vektors der Winkelgeschwindigkeit der Bewegung 2 ($\vec{\omega}_2$) entgegengesetzt ist,

— der Betrag der kleineren der beiden Winkelgeschwindigkeiten wenigstens 50% des Betrages der größeren der beiden Winkelgeschwindigkeiten ist,

und im Fall der Verwendung einer Vorläufermasse die durch die Bewegung erzeugte Oberflächenbeschichtung der Trägerkörper abschließend aktiviert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Betrag der kleineren der beiden Winkelgeschwindigkeiten wenigstens 75% des Betrages der größeren der beiden Winkelgeschwindigkeiten ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Betrag der beiden Winkelgeschwindigkeiten im wesentlichen gleich groß ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zentrifugalbeschleunigung der Bewegung 2 wenigstens das dreifache der Erdbeschleunigung beträgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufgetragene katalytisch aktive Masse eine katalytisch aktive Oxidmasse ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufgetragene Masse die Vorläufermasse einer katalytisch aktiven Oxidmasse ist und die mit ihr erzeugte Oberflächenbeschichtung der Trägerkörper abschließend durch Calcinieren aktiviert wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

FIG.1

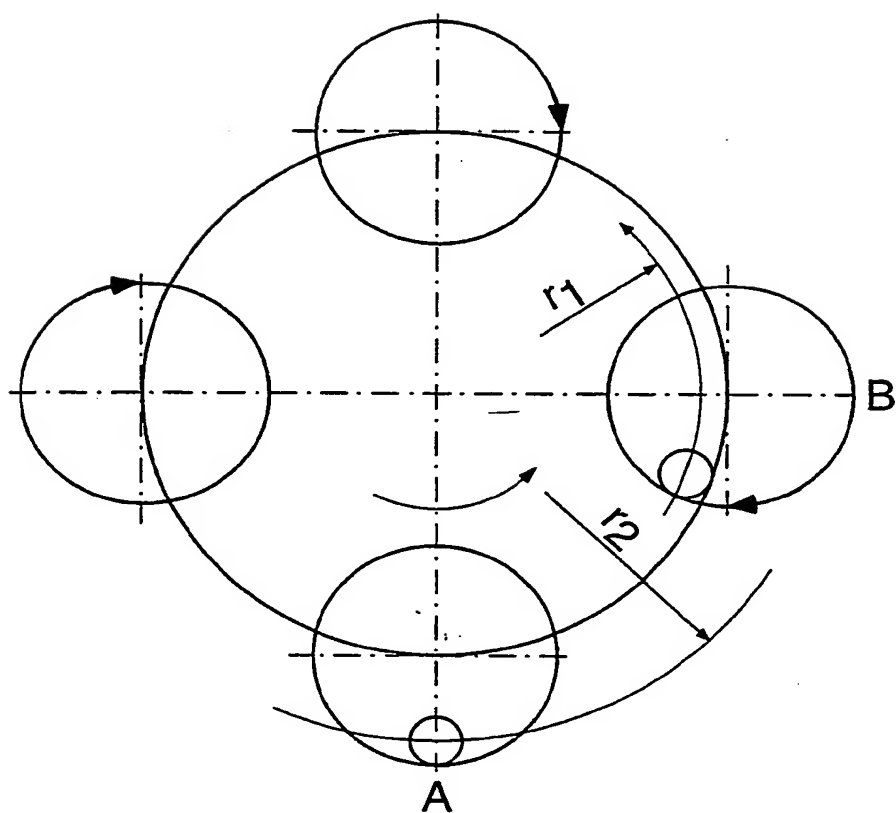


FIG.2

